

Bleaching activator for peroxy compound in disinfectant, detergent etc. - comprises transition metal complex with alkane- or benzene-bis(1-amino-2-imino-alkyl-benzene) or derivative ligand**Patent Number : DE19620267***International patents classification : C11D-003/39 C11D-003/39S***• Abstract :**

DE19620267 A Activator for (preferably inorganic) peroxy compounds in oxidising agent, washing agent, cleaning agent or disinfectant solutions comprises a transition metal (III) complex of formula (I). A = anion ligand; M = Mn, Co, Cu, Fe or Ru; X = H, -OR3, NO2, F, Cl, Br or I; Y has a total of 1-12C and is alkylene, alkenylene, phenylene or cycloalkylene (all optionally substituted by alkyl and/or aryl); the shortest distance between the N atoms through Y is 1-5C atoms; R1-R3 = H or 1-4C alkyl; R', R'' = H or electron-removing group (preferably -CO2Me, -SO3Me or NO2); and M = H or alkali metal such as Li, Na or K.

Also claimed are washing agents, cleaning agents or disinfectants containing (I) and standard compatible ingredients.

USE - (I) is used for bleaching coloured stains in textile cleaning and in hard surface cleaning liquids for crockery (claimed) such as dishwasher detergents. (I) may also be used in hair bleaches, and for oxidising organic or inorganic intermediates.

ADVANTAGE - (I) activates peroxy bleaching and oxidising agents at low temperatures, especially at 15-45 deg. C. (Dwg.0/0)

• Publication data :

Patent Family : DE19620267 A1 19971127 DW1998-03 C11D-003/395 9p * AP: 1996DE-1020267 19960520
WO9744430 A1 19971127 DW1998-03 C11D-003/39 AP:
1997WO-EP02396 19970509 DSNW: JP US DSRW: AT BE CH
DE DK ES FI FR GB GR IE IT LU MC NL PT SE
EP-912690 A1 19990506 DW1999-22 C11D-003/39 Ger FD:
Based on WO9744430 AP: 1997EP-0923865 19970509; 1997WO-EP02396 19970509 DSR: DE

Priority No : 1996DE-1020267 19960520
Covered countries : 19
Publications count : 3

• Patentee & Inventor(s) :

Patent assignee : (HENK) HENKEL KGAA
Inventor(s) : BLUM H; MAYER B; PEGELOW U

• Accession codes :

Accession N° : 1998-019669 [03]
Sec. Acc. n° CPI : C1998-007515

• Derwent codes :

Manual code : CPI: D08-B06 D09-A01A
D11-B01D D11-D01A D11-D01B E05-
L02A E05-L02B E05-L03A E05-L03B E05-
M
Derwent Classes : D21 D22 D25 E12

• Update codes :

Basic update code : 1998-03
Equiv. update code : 1998-03; 1999-22

⑯ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑯ Offenlegungsschrift
⑯ DE 196 20 267 A 1

⑯ Int. Cl. 6:
C 11 D 3/395

DE 196 20 267 A 1

⑯ Aktenzeichen: 196 20 267.1
⑯ Anmeldetag: 20. 5. 86
⑯ Offenlegungstag: 27. 11. 97

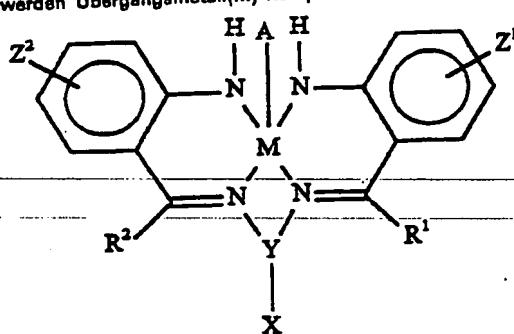
⑯ Anmelder:
Henkel KGaA, 40589 Düsseldorf, DE

⑯ Erfinder:
Blum, Helmut, 40595 Düsseldorf, DE; Mayer, Bernd,
Dr., 40597 Düsseldorf, DE; Pegelow, Ulrich, Dr.,
40597 Düsseldorf, DE

⑯ Katalytisch wirksame Aktivatorkomplexe mit N₄-Liganden für Persauerstoffverbindungen

⑯ Als Aktivatoren für Persauerstoffverbindungen in Oxida-
tions-, Wasch-, Reinigungs- oder Desinfektionslösungen
werden Übergangsmetall(III)-Komplexe der Formel

enten, insbesondere -CO₂M₆, -SO₃M₆ oder -NO₂M₆ stehen, M
für Wasserstoff oder ein Alkalimetall wie Lithium, Natrium
oder Kalium steht und A für einen ladungsausgleichenden
Anionenliganden steht, verwendet. Wasch- und Reinigungs-
mittel enthalten vorzugsweise 0,0025 Gew.-% bis 0,25
Gew.-% derartiger Aktivatorkomplexe.



DE 196 20 267 A 1

in der M für Mangan, Cobalt, Kupfer, Eisen oder Ruthenium
steht, Y für einen Alkylen-, Alkenylen-, Phenyl- oder
Cycloalkylenrest steht, welcher zusätzlich zum Substituen-
ten X gegebenenfalls alkyl- und/oder arylsubstituiert sein
kann, mit insgesamt 1 bis 12 C-Atomen, wobei innerhalb Y
der kürzeste Abstand zwischen den mit M komplexierenden
N-Atomen 1 bis 5 C-Atome beträgt, X für Wasserstoff, -OR³,
-NO₂, -F, -Cl, -Br oder -J steht, R¹, R² und R³ unabhangig
voneinander für Wasserstoff oder einen Alkylenrest mit 1 bis 4
C-Atomen stehen, Z¹ und Z² unabhangig voneinander für
Wasserstoff oder einen elektronenverschiebenden Substitu-

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen
BUNDESDRUCKEREI 10. 97 702 048/83

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung von bestimmten Übergangsmetall-Dünninkomplexen als katalytisch wirksame Aktivatoren für Persauerstoffverbindungen, insbesondere zum Bleichen von Farban-
schmutzungen beim Waschen von Textilien oder beim Reinigen harter Oberflächen, sowie Wasch-, Reinigungs- und Desinfektionsmittel, die derartige Aktivatoren beziehungsweise Katalysatoren enthalten.

Anorganische Persauerstoffverbindungen, insbesondere Wasserstoffperoxid und feste Persauerstoffverbindungen, die sich in Wasser unter Freisetzung von Wasserstoffperoxid lösen, wie Natriumperborat und Natrium-carbonat-Perhydrat, werden seit langem als Oxidationsmittel zu Desinfektions- und Bleichzwecken verwendet. Die Oxidationswirkung dieser Substanzen hängt in verdünnten Lösungen stark von der Temperatur ab; so erzielt man beispielsweise mit H_2O_2 oder Perborat in alkalischen Bleichflotten erst bei Temperaturen oberhalb von etwa 80°C eine ausreichend schnelle Bleiche verschmutzter Textilien. Bei niedrigeren Temperaturen kann die Oxidationswirkung der anorganischen Persauerstoffverbindungen durch Zusatz sogenannter Bleichaktivatoren verbessert werden, für die zahlreiche Vorschläge, vor allem aus den Stoffklassen der N- oder O-Acylierungen, beispielsweise mehrfach acyierte Alkylendiamine, insbesondere Tetraacetylhexylendiamin, acyierte Glykohurile, insbesondere Tetraacetylglykohuril, N-acylierte Hydantoin, Hydrazide, Triazole, Hydrotriazine, Urazole, Diketopiperazine, Sulfurylamide und Cyanurate, außerdem Carbonsäureanhydride, insbesondere Phthalsäureanhydrid, Carbonsäureester, insbesondere Natrium-nonanoyloxybenzolsulfonat, Natrium-isononanoyl-oxybenzolsulfonat und acyierte Zuckerketodivate, wie Pentaacetylglukose, in der Literatur bekannt geworden sind. Durch Zusatz dieser Substanzen kann die Bleichwirkung wäßriger Peroxidflotten so weit gesteigert werden, daß bereits bei Temperaturen um 60°C im wesentlichen die gleichen Wirkungen wie mit der Peroxidflotte allein bei 95°C eintreten.

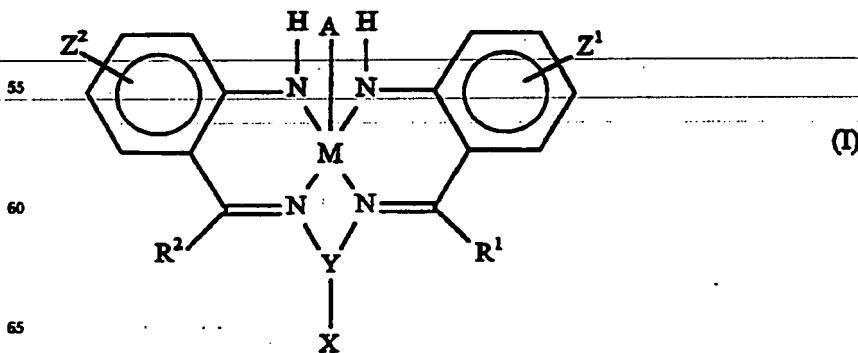
Im Bemühen um energiesparende Wasch- und Bleichverfahren gewinnen in den letzten Jahren Anwendungstemperaturen deutlich unterhalb 60°C, insbesondere unterhalb 45°C bis herunter zur Kaltwassertemperatur an Bedeutung.

Bei diesen niedrigen Temperaturen läßt die Wirkung der bisher bekannten Aktivatorverbindungen in der Regel erkennbar nach. Es hat deshalb nicht an Bestrebungen gefehlt, für diesen Temperaturbereich wirksamere Aktivatoren zu entwickeln, ohne daß bis heute ein überzeugender Erfolg zu verzeichnen gewesen wäre. Ein Ansatzpunkt dazu ergibt sich durch den Einsatz von Übergangsmetallsalzen und -komplexen, wie zum Beispiel in den europäischen Patentanmeldungen EP 0 392 592, EP 0 443 651, EP 0 458 397, EP 0 544 490 oder EP 0 549 271 vorgeschlagen, als sogenannte Bleichkatalysatoren. Bei diesen besteht, vermutlich wegen der hohen Reaktivität der aus ihnen und der Persauerstoffverbindung entstehenden oxidierenden Intermediate, die Gefahr der Farbveränderung gefärbter Textilien und im Extremfall der oxidativen Textilschädigung. Aus der europäischen Patentanmeldung EP 0 630 964 sind bestimmte Mangankomplexe, insbesondere vom Salen-Typ bekannt, welche keinen ausgeprägten Effekt hinsichtlich einer Bleichverstärkung von Persauerstoffverbindungen haben und gefärbte Textilfasern nicht entfärben, aber die Bleiche von in Waschlaugen befindlichem, vom Textil abgelösten Schmutz oder Farbstoff bewirken können. Die europäische Patentanmeldung EP 0 693 550 betrifft Bleichmittel, die Persauerstoffverbindung und Mangankomplexe mit bestimmten Liganden enthalten. Zu den dort aufgeführten Liganden gehören cyclische Verbindungen, die über 4 Stickstoffatome mit dem Mangan-Zentralatom komplexieren.

Die vorliegende Erfindung hat die Verbesserung der Oxidations- und Bleichwirkung anorganischer Perverbindungen bei niedrigen Temperaturen unterhalb von 80°C, insbesondere im Temperaturbereich von ca. 15°C bis 45°C, zum Ziel.

Es wurde nun gefunden, daß Übergangsmetallkomplexe, deren Liganden den aus o-Aminobenzaldehyd beziehungsweise entsprechenden Ketonen und/oder substituierten Derivaten davon und Bisaminen zugänglichen Bis-Schiffsschen Basen entsprechen, eine deutliche bleichkatalysierende Wirkung haben. Dies trifft um so mehr zu, wenn der sich formal vom o-Aminobenzaldehyd ableitende aromatische Ring elektronenverschiebende Substituenten trägt.

Gegenstand der Erfindung ist demgemäß die Verwendung von Übergangsmetall(III)-Komplexen der Formel (I),



in der

M für Mangan, Cobalt, Kupfer Eisen oder Ruthenium steht,
 Y für einen Alkylen-, Alkenylen-, Phenyl- oder Cycloalkylenrest steht, welcher zusätzlich zum Substituenten X
 gegebenenfalls alkyl- und/oder arylsubstituiert sein kann, mit insgesamt 1 bis 12 C-Atomen, wobei innerhalb Y
 der kürzeste Abstand zwischen den mit M komplexierenden N-Atomen 1 bis 5 C-Atome beträgt,
 X für Wasserstoff, $-\text{OR}^3$, $-\text{NO}_2$, $-\text{F}$, $-\text{Cl}$, $-\text{Br}$ oder $-\text{J}$ steht,
 5

R^1 , R^2 und R^3 unabhängig voneinander für Wasserstoff oder einen Alkyrest mit 1 bis 4 C-Atomen stehen,
 Z^1 und Z^2 unabhängig voneinander für Wasserstoff oder einen elektronenverschiebenden Substituenten, insbe-
 sondere $-\text{CO}_2\text{Me}$, $-\text{SO}_3\text{Me}$ oder $-\text{NO}_2$ stehen.

Me für Wasserstoff oder ein Alkalimetall wie Lithium, Natrium oder Kalium steht und
 A für einen ladungsausgleichenden Anionliganden steht, als Aktivatoren für insbesondere anorganische Persau-
 erstoffverbindungen in Oxidations-, Wasch-, Reinigungs- oder Desinfektionslösungen.
 10

Zu den bevorzugten Übergangsmetallen (Min Formel I) gehören Cobalt und Kupfer.

Zu den bevorzugten Verbindungen gemäß Formel (I) gehören solche, in denen Y eine Methylengruppe,
 1,2-Ethylengruppe, 1,3-Propylengruppe, in Position 2 hydroxy- oder nitrosubstituierte 1,3-Propylengruppe,
 1,2-Cycloalkylengruppe mit 4 bis 6 C-Atomen, insbesondere eine 1,2-Cyclohexylengruppe, oder eine o-Pheny-
 lengruppe ist,
 15

Zu den elektronenverschiebenden Substituenten Z^1 und Z^2 in Formel (I) gehören die Hydroxygruppe,
 Carboxylgruppen, Sulfogruppen, Alkoxygruppen mit 1 bis 4 C-Atomen, Aryloxygruppen, die Nitrogruppe,
 Halogene wie Fluor, Chlor, Brom und Jod, die Aminogruppe, welche auch mono- oder dialkaliert oder -aryliert
 sein kann, lineare oder verzweigtkettige Alkylgruppen mit 1 bis 4 C-Atomen, Cycloalkylgruppen mit 3 bis 6
 C-Atomen, lineare oder verzweigtkettige Alkenylgruppen mit 2 bis 5 C-Atomen, und Arylgruppen, welche
 ihrerseits die vorgenannten Substituenten tragen können. Vorzugsweise weisen die Alkenylgruppen, welche 1
 oder 2 C-C-Doppelbindungen enthalten können, mindestens eine Doppelbindung in Konjugation zum Benzol-
 ring auf. Zu den bevorzugten Alkenylsubstituenten gehören die Allyl- und die Vinylgruppe. Vorzugsweise stehen
 die Substituenten Z^1 und Z^2 in 5-Stellung. Zu den bevorzugt verwendeten Verbindungen gemäß Formel (I) 25
 gehören solche, bei denen Z^1 und Z^2 identisch sind.

Zu den Alkyresten mit 1 bis 4 C-Atomen, insbesondere R^1 , R^2 und R^3 , gehören insbesondere die Methyl-,
 Ethyl-, n-Propyl-, iso-Propyl-, n-Butyl-, sec-Butyl-, iso-Butyl- und tert-Butyl-Gruppe.
 20

Der ladungsausgleichende Anionligand A in den Verbindungen der Formel (I) kann ein- oder mehrwertig sein,
 wobei er im letzteren Fall entsprechend mehrere Übergangsmetall-Atome mit den genannten organischen
 30 N₄-Liganden neutralisieren kann. Vorzugsweise handelt es sich um ein Halogenid, insbesondere Chlorid, ein
 Hydroxid, Hexafluorophosphat, Perchlorat oder um das Anion einer Carbonsäure, wie Formiat, Acetat, Benzoat
 oder Citrat.

Die erfindungsgemäß verwendeten Verbindungen gemäß Formel (I) können nach im Prinzip bekannten
 Verfahren oder in Anlehnung daran durch Umsetzung des organischen N₄-Liganden, der aus o-Aminobenzal-
 dehyd beziehungsweise dessen formalen Derivaten mit Bisaminen zugänglich ist, gelöst in entsprechenden
 Lösungsmitteln wie Ethanol, mit Übergangsmetall(II)-Salzen und anschließender Luftoxidation hergestellt wer-
 den, wie von B.M. Higson und E.D. McKenzie in J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1972, Seiten 269 bis 280,
 beschrieben.
 35

Ein derartiger Übergangsmetall-Bleichkatalysator gemäß Formel (I) wird vorzugsweise zum Bleichen von
 Farbanschmutzungen beim Waschen von Textilien, insbesondere in wässriger, tensidhaltiger Flotte, verwendet.
 Die Formulierung "Bleichen von Farbanschmutzungen" ist dabei in ihrer weitesten Bedeutung zu verstehen und
 umfaßt sowohl das Bleichen von sich auf dem Textil befindendem Schmutz, das Bleichen von in der Waschflotte
 befindlichem, vom Textil abgelösten Schmutz als auch das oxidative Zerstören von sich in der Waschflotte
 befindenden Textilfarben, die sich unter den Waschbedingungen von Textilien ablösen, bevor sie auf andersfar-
 bige Textilien aufziehen können.
 40

Ein weiterer Verwendungszweck derartiger Übergangsmetall-Bleichkatalysatoren ergibt sich in Reinigungs-
 lösungen für harte Oberflächen, insbesondere für Geschirr, zum Bleichen von gefärbten Anschmutzungen.
 Dabei wird unter dem Begriff der Bleiche sowohl das Bleichen von sich auf der harten Oberfläche befindendem
 Schmutz, insbesondere Tee, als auch das Bleichen von in der Geschirrspülflotte befindlichem, von der harten
 50 Oberfläche abgelösten Schmutz verstanden.

Weitere Gegenstände der Erfindung sind Wasch-, Reinigungs- und Desinfektionsmittel, die einen obenge-
 nannten Übergangsmetall-Bleichkatalysator enthalten und ein Verfahren zur Aktivierung von Persauerstoffver-
 bindungen unter Einsatz eines derartigen Bleichkatalysators.
 55

In einer besonderen Ausgestaltung betrifft die Erfindung Reinigungsmittel für harte Oberflächen, insbesonde-
 re Reinigungsmittel für Geschirr und unter diesen vorzugsweise solche für den Einsatz in maschinellen Reini-
 gungsverfahren, die einen oben beschriebenen Bleichkatalysator gemäß Formel (I) enthalten, und ein Verfahren
 zur Reinigung von harten Oberflächen, insbesondere von Geschirr, unter Einsatz eines derartigen Bleichkataly-
 sators. Erfindungsgemäß Mittel zur Reinigung von Geschirr können sowohl in Haushaltsgeschirrspülmaschi-
 nen wie auch in gewerblichen Spülmaschinen eingesetzt werden. Die Zugabe erfolgt von Hand oder mittels
 geeigneter Dosievorrichtungen. Die Anwendungskonzentrationen der Mittel in der Reinigungsflotte betragen
 in der Regel etwa 1 bis 8 g/l, vorzugsweise 2 bis 5 g/l.
 60

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren und im Rahmen einer erfindungsgemäßen Verwendung kann der
 Bleichkatalysator im Sinne eines Aktivators überall dort eingesetzt werden, wo es auf eine besondere Steigerung
 der Oxidationswirkung der Persauerstoffverbindungen bei niedrigen Temperaturen ankommt, beispielsweise
 bei der Bleiche von Textilien oder Haaren, bei der Oxidation organischer oder anorganischer Zwischenprodukte
 und bei der Desinfektion.
 65

Die erfindungsgemäße Verwendung besteht im wesentlichen darin, Bedingungen zu schaffen, unter denen die

Persauerstoffverbindung und der Bleichkatalysator miteinander reagieren können, mit dem Ziel, stärker oxidiert wirkende Folgeprodukte zu erhalten. Solche Bedingungen liegen insbesondere dann vor, wenn beide Reaktionspartner in wäßriger Lösung aufeinandertreffen. Dies kann durch separate Zugabe der Persauerstoffverbindung und des Bleichkatalysators zu einer gegebenenfalls wasch- oder reinigungsmittelhaltigen Lösung geschehen. Besonders vorteilhaft wird das erfundungsgemäß Verfahren jedoch unter Verwendung eines erfundungsgemäßes Wasch-, Reinigungs- oder Desinfektionsmittels, das den Bleichkatalysator und gegebenenfalls ein peroxidisches Oxidationsmittel enthält, durchgeführt. Die Persauerstoffverbindung kann auch separat, in Substanz oder als vorzugsweise wäßrige Lösung oder Suspension, zur Wasch-, Reinigungs- beziehungsweise Desinfektionslösung zugegeben werden, wenn ein persauerstofffreies Mittel verwendet wird.

5 Je nach Verwendungszweck können die Bedingungen weit variiert werden. So kommen neben rein wäßrigen Lösungen auch Mischungen aus Wasser und geeigneten organischen Lösungsmitteln als Reaktionsmedium in Frage. Die Einsatzmengen an Persauerstoffverbindungen werden im allgemeinen so gewählt, daß in den Lösungen zwischen 10 ppm und 10% Aktivsauerstoff, vorzugsweise zwischen 50 und 5000 ppm Aktivsauerstoff vorhanden sind. Auch die verwendete Menge an bleichkatalysierender Übergangsmetallverbindung gemäß Formel (I) hängt vom Anwendungszweck ab. Je nach gewünschtem Aktivierungsgrad werden 0,00001 Mol bis 0,025 Mol, vorzugsweise 0,0001 Mol bis 0,002 Mol Übergangsmetallverbindung pro Mol Persauerstoffverbindung verwendet, doch können in besonderen Fällen diese Grenzen auch über- oder unterschritten werden. Im Rahmen des erfundungsgemäßes Verfahrens und der erfundungsgemäß Verwendung ist es auch möglich, einen Vorläufer der Komplex-Verbindung gemäß Formel (I) in Form eines entsprechenden Komplexes einzusetzen, dem der Ligand A fehlt und in dem das Übergangsmetall eine niedrigere Oxidationsstufe, zum Beispiel +2, aufweist, aus dem sich unter Einwirkung der Persauerstoffverbindung der Komplex gemäß Formel (I) bildet.

10 Ein erfundungsgemäßes Wasch-, Reinigungs- oder Desinfektionsmittel enthält in der Regel bis zu 1 Gew.-%, vorzugsweise 0,0025 Gew.-% bis 0,25 Gew.-%, insbesondere 0,01 Gew.-% bis 0,1 Gew.-% des Übergangsmetall-Bleichkatalysators gemäß Formel (I) neben üblichen, mit dem Bleichkatalysator verträglichen Inhaltsstoffen. Ein erfundungsgemäßes Reinigungsmittel für harte Oberflächen, insbesondere für Geschirr, enthält vorzugsweise 0,001 Gew.-% bis 1 Gew.-%, insbesondere 0,005 Gew.-% bis 0,1 Gew.-% eines derartigen Bleichkatalysators neben üblichen, mit dem Bleichkatalysator verträglichen Inhaltsstoffen. Der Bleichkatalysator kann in im Prinzip bekannter Weise an Trägerstoffen adsorbiert und/oder in Hüllesubstanzen eingebettet sein.

15 Die erfundungsgemäßes Wasch-, Reinigungs- und Desinfektionsmittel, die als insbesondere pulverförmige Feststoffe, in nachverdichteter Teilchenform, als homogene Lösungen oder Suspensionen vorliegen können, können außer dem erfundungsgemäß verwendeten Bleichkatalysator im Prinzip alle bekannten und in derartigen Mitteln üblichen Inhaltsstoffe enthalten. Die erfundungsgemäßes Wasch- und Reinigungsmittel können insbesondere Buildersubstanzen, oberflächenaktive Tenside, organische und/oder anorganische Persauerstoffverbindungen, wassermischbare organische Lösungsmittel, Enzyme, Sequestrierungsmittel, Elektrolyte, pH-Regulatoren und weitere Hilfsstoffe, wie optische Aufheller, Vergrauungsinhibitoren, Farübertragungsinhibitoren, Schaumregulatoren, zusätzliche Persauerstoff-Aktivatoren, Farb- und Duftstoffe enthalten.

20 Die erfundungsgemäßes Mittel können Tenside enthalten, wobei insbesondere anionische Tenside, nichtionische Tenside und deren Gemische in Frage kommen. Geeignete nichtionische Tenside sind insbesondere Alkylglykoside und Ethoxylierungs- und/oder Propoxylierungsprodukte von Alkylglykosiden oder linearen oder verzweigten Alkoholen mit jeweils 12 bis 18 C-Atomen im Alkylteil und 3 bis 20, vorzugsweise 4 bis 10 Alkylethergruppen. Weiterhin sind entsprechende Ethoxylierungs- und/oder Propoxylierungsprodukte von N-Alkylaminen, vicinalen Diolen, Fettsäureestern und Fettsäureamiden, die hinsichtlich des Alkylteils den genannten langkettigen Alkoholderivaten entsprechen, sowie von Alkyphenolen mit 5 bis 12 C-Atomen im Alkyrest brauchbar.

25 Die geeigneten anionischen Tenside sind insbesondere Seifen und solche, die Sulfat- oder Sulfonat-Gruppen mit bevorzugt Alkalionen als Kationen enthalten. Verwendbare Seifen sind bevorzugt die Alkalisalze der gesättigten oder ungesättigten Fettsäuren mit 12 bis 18 C-Atomen. Derartige Fettsäuren können auch in nicht vollständig neutralisierter Form eingesetzt werden. Zu den brauchbaren Tensiden des Sulfat-Typs gehören die Salze der Schwefelsäurehalbester von Fettalkoholen mit 12 bis 18 C-Atomen und die Sulfatierungsprodukte der genannten nichtionischen Tenside mit niedrigem Ethoxylierungsgrad. Zu den verwendbaren Tensiden vom Sulfonat-Typ gehören lineare Alkylbenzolsulfonate mit 9 bis 14 C-Atomen im Alkytteil, Alkansulfonate mit 12 bis 18 C-Atomen, sowie Olefinsulfonate mit 12 bis 18 C-Atomen, die bei der Umsetzung entsprechender Monoolefine mit Schwefeltrioxid entstehen, sowie alpha-Sulfofettsäureester, die bei der Sulfonierung von Fettsäuremethyl- oder -ethylestern entstehen.

30 35 40 45 50 55 60 65 70 75 80 85 90 95 100 Tenside sind in den erfundungsgemäßes Reinigungs- oder Waschmitteln in Mengenanteilen von vorzugsweise 5 Gew.-% bis 50 Gew.-%, insbesondere von 8 Gew.-% bis 30 Gew.-%, enthalten, während die erfundungsgemäßes Desinfektionsmittel wie auch erfundungsgemäßes Mittel zur Reinigung von Geschirr vorzugsweise 0,1 Gew.-% bis 20 Gew.-%, insbesondere 0,2 Gew.-% bis 5 Gew.-% Tenside enthalten.

Als geeignete Persauerstoffverbindungen kommen insbesondere organische Persäuren beziehungsweise persaure Salze organischer Säuren, wie Phthalimidoperacronsäure, Perbenzoësäure oder Salze der Diperdodecanisäure, Wasserstoffperoxid und unter den Reinigungsbedingungen Wasserstoffperoxid abgebende anorganische Salze, wie Perborat, Percarbonat und/oder Persilikat, in Betracht. Sofern feste Perverbindungen eingesetzt werden sollen, können diese in Form von Pulvern oder Granulaten verwendet werden, die auch in im Prinzip bekannter Weise umhüllt sein können. Die Persauerstoffverbindungen können als solche oder in Form dieser enthaltender Mittel, die prinzipiell alle üblichen Wasch-, Reinigungs- oder Desinfektionsmittelbestandteile enthalten können, zu der Wasch- beziehungsweise Reinigungslauge zugegeben werden. Besonders bevorzugt wird Alkalipercarbonat, Alkaliperborat-Monohydrat oder Wasserstoffperoxid in Form wäßriger Lösungen, die 3 Gew.-% bis 10 Gew.-% Wasserstoffperoxid enthalten, eingesetzt. Der Einsatz von Natriumpercarbonat hat

insbesondere in Reinigungsmitteln für Geschirr Vorteile, da es sich besonders günstig auf das Korrosionsverhalten an Gläsern auswirkt. Falls ein erfundungsgemäßes Wasch- oder Reinigungsmittel Persauerstoffverbindungen enthält, sind diese in Mengen von vorzugsweise bis zu 50 Gew.-%, insbesondere von 5 Gew.-% bis 30 Gew.-%, vorhanden, während in den erfundungsgemäßigen Desinfektionsmitteln vorzugsweise von 0,5 Gew.-% bis 40 Gew.-%, insbesondere von 5 Gew.-% bis 20 Gew.-%, an Persauerstoffverbindungen enthalten sind. Der Zusatz geringer Mengen bekannter Bleichmittelstabilisatoren wie beispielsweise von Phosphonaten, Boraten beziehungsweise Metaboraten und Metasilikaten sowie Magnesiumsulfat kann zweckdienlich sein.

Ein erfundungsgemäßes Mittel enthält vorzugsweise mindestens einen wasserlöslichen und/oder wasserunlöslichen, organischen und/oder anorganischen Builder. Zu den wasserlöslichen organischen Buildersubstanzen gehören Polycarbonsäuren, insbesondere Citronsäure und Zuckersäuren, monomere und polymere Aminopolycarbonsäuren, insbesondere Methylglycidessigsäure, Nitritoliessigsäure und Ethylenediamintetraessigsäure sowie Polysparaginsäure, Polyphosphonsäuren, insbesondere Aminotris(methylenphosphonsäure), Ethylenediamintetrakis(methylenphosphonsäure) und 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure, polymere Hydroxyverbindungen wie Dextrin sowie polymere (Poly-)carbonsäuren, insbesondere die durch Oxidation von Polysacchariden zugänglichen Polycarboxylate der internationalen Patentanmeldung WO 93/16110, polymere Acrylsäuren, Methacrylsäuren, Maleinsäuren und Mischpolymere aus diesen, die auch geringe Anteile polymerisierbarer Substanzen ohne Carbonsäurefunktionalität einpolymerisiert enthalten können. Die relative Molekulmasse der Homopolymeren ungesättigter Carbonsäuren liegt im allgemeinen zwischen 5 000 und 200 000, die der Copolymeren zwischen 2 000 und 200 000, vorzugsweise 50 000 bis 120 000, jeweils bezogen auf freie Säure. Ein besonders bevorzugtes Acrylsäure-Maleinsäure-Copolymer weist eine relative Molekulmasse von 50 000 bis 100 000 auf. Geeignete, wenn auch weniger bevorzugte Verbindungen dieser Klasse sind Copolymeren der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit Vinyletheren, wie Vinylmethylethern, Vinylester, Ethylen, Propylen und Styrol, in denen der Anteil der Säure mindestens 50 Gew.-% beträgt. Als wasserlösliche organische Buildersubstanzen können auch Terpolymere eingesetzt werden, die als Monomere zwei ungesättigte Säuren und/oder deren Salze sowie als drittes Monomer Vinylalkohol und/oder ein Vinylalkohol-Derivat oder ein Kohlenhydrat enthalten. Das erste saure Monomer beziehungsweise dessen Salz teilt sich von einer monoethylenisch ungesättigten C₃—C₆-Carbonsäure und vorzugsweise von einer C₃—C₄-Monocarbonsäure, insbesondere von (Meth)acrylsäure ab. Das zweite saure Monomer beziehungsweise dessen Salz kann ein Derivat einer C₄—C₆-Dicarbonsäure, vorzugsweise einer C₄—C₆-Dicarbonsäure sein, wobei Maleinsäure besonders bevorzugt ist. Die dritte monomere Einheit wird in diesem Fall von Vinylalkohol und/oder vorzugsweise einem veresterten Vinylalkohol gebildet. Insbesondere sind Vinylalkohol-Derivate bevorzugt, welche einen Ester aus kurzkettigen Carbonsäuren, beispielsweise von C₁—C₄-Carbonsäuren, mit Vinylalkohol darstellen. Bevorzugte Polymere enthalten dabei 60 Gew.-% bis 95 Gew.-%, insbesondere 70 Gew.-% bis 90 Gew.-% (Meth)acrylsäure bzw. (Meth)acrylat, besonders bevorzugt Acrylsäure bzw. Acrylat, und Maleinsäure bzw. Maleat sowie 5 Gew.-% bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 10 Gew.-% bis 30 Gew.-% Vinylalkohol und/oder Vinylacetat. Ganz besonders bevorzugt sind dabei Polymere, in denen das Gewichtsverhältnis von (Meth)acrylsäure beziehungsweise (Meth)acrylat zu Maleinsäure beziehungsweise Maleat zwischen 1 : 1 und 4 : 1, vorzugsweise zwischen 2 : 1 und 3 : 1 und insbesondere 2 : 1 und 2,5 : 1 liegt. Dabei sind sowohl die Mengen als auch die Gewichtsverhältnisse auf die Säuren bezogen. Das zweite saure Monomer beziehungsweise dessen Salz kann auch ein Derivat einer Allylsulfinsäure sein, die in 2-Stellung mit einem Alkyrest, vorzugsweise mit einem C₁—C₄-Alkyrest, oder einem aromatischen Rest, der sich vorzugsweise von Benzol oder Benzol-Derivaten ableitet, substituiert ist. Bevorzugte Terpolymere enthalten dabei 40 Gew.-% bis 60 Gew.-%, insbesondere 45 bis 55 Gew.-% (Meth)acrylsäure beziehungsweise (Meth)acrylat, besonders bevorzugt Acrylsäure beziehungsweise Acrylat, 10 Gew.-% bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 15 Gew.-% bis 25 Gew.-% Methylsulfinsäure bzw. Methylsulfonat und als drittes Monomer 15 Gew.-% bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 20 Gew.-% bis 40 Gew.-% eines Kohlenhydrats. Dieses Kohlenhydrat kann dabei beispielsweise ein Mono-, Di-, Oligo- oder Polysaccharid sein, wobei Mono-, Di- oder Oligosaccharide bevorzugt sind. Besonders bevorzugt ist Saccharose. Durch den Einsatz des dritten Monomers werden vermutlich Sollbruchstellen in das Polymer eingebaut, die für die gute biologische Abbaubarkeit des Polymers verantwortlich sind. Diese Terpolymere lassen sich insbesondere nach Verfahren herstellen, die in der deutschen Patentschrift DE 42 21 381 und der deutschen Patentanmeldung DE 43 00 772 beschrieben sind, und weisen im allgemeinen eine relative Molekulmasse zwischen 1 000 und 200 000, vorzugsweise zwischen 200 und 50 000 und insbesondere zwischen 3 000 und 10 000 auf. Weitere bevorzugte Copolymeren sind solche, die in den deutschen Patentanmeldungen DE 43 03 320 und DE 44 17 734 beschrieben werden und als Monomere vorzugsweise Acrolein und Acrylsäure/Acrylsäuresalze beziehungsweise Vinylacetat aufweisen. Die organischen Buildersubstanzen können, insbesondere zur Herstellung flüssiger Mittel, in Form wässriger Lösungen, vorzugsweise in Form 30- bis 50-gewichtsprozentiger wässriger Lösungen eingesetzt werden. Alle genannten Säuren werden in der Regel in Form ihrer wasserlöslichen Salze, insbesondere ihrer Alkalosalze, eingesetzt.

Derartige organische Buildersubstanzen können gewünschtenfalls in Mengen bis zu 40 Gew.-%, insbesondere bis zu 25 Gew.-% und vorzugsweise von 1 Gew.-% bis 8 Gew.-% enthalten sein. Mengen nahe der genannten Obergrenze werden vorzugsweise in pastenförmigen oder flüssigen, insbesondere wasserhaltigen, erfundungsgemäßen Mitteln eingesetzt.

Als wasserlösliche anorganische Buildermaterialien kommen insbesondere Alkalisilikate und Polyphosphate, vorzugsweise Natriumtriphaspat, in Betracht. Als wasserunlösliche, wasserdispergierbare anorganische Buildersubstanzen werden insbesondere kristalline oder amorphe Alkalialumosilikate, in Mengen von bis zu 50 Gew.-%, vorzugsweise nicht über 40 Gew.-% und in flüssigen Mitteln insbesondere von 1 Gew.-% bis 5 Gew.-%, eingesetzt. Unter diesen sind die kristallinen Natriumalumosilikate in Waschmittelqualität, insbesondere Zeolith A, P und gegebenenfalls X, bevorzugt. Mengen nahe der genannten Obergrenze werden vorzugsweise

weise in festen, teilchenförmigen Mitteln eingesetzt. Geeignete Alumosilikate weisen insbesondere keine Teilchen mit einer Korngröße über 30 μm auf und bestehen vorzugsweise zu wenigstens 80 Gew.-% aus Teilchen mit einer Größe unter 10 μm . Ihr Calciumbindevermögen, das nach den Angaben der deutschen Patentschrift DE 24 12 837 bestimmt werden kann, liegt in der Regel im Bereich von 100 bis 200 mg CaO pro Gramm.

5 Geeignete Substitute beziehungsweise Teilsubstitute für das genannte Alumosilikat sind kristalline Alkalisilikate, die allein oder im Gemisch mit amorphen Silikaten vorliegen können. Die in den erfundungsgemäßen Mitteln als Gerüststoffe brauchbaren Alkalisilikate weisen vorzugsweise ein molares Verhältnis von Alkalioxid zu SiO_2 unter 0,95, insbesondere von 1 : 1, 1 bis 1 : 12 auf und können amorph oder kristallin vorliegen. Bevorzugte Alkalisilikate sind die Natriumsilikate, insbesondere die amorphen Natriumsilikate, mit einem molaren Verhältnis $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$ von 1 : 2 bis 1 : 2,8. Solche mit einem molaren Verhältnis $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$ von 1 : 1,9 bis 1 : 2,8 können nach dem Verfahren der europäischen Patentanmeldung EP 0425 427 hergestellt werden. Als kristalline Silikate, die allein oder im Gemisch mit amorphen Silikaten vorliegen können, werden vorzugsweise kristalline Schichtsilikate der allgemeinen Formel $\text{Na}_2\text{Si}_x\text{O}_{2x-1}\cdot y\text{H}_2\text{O}$ eingesetzt, in der x, das sogenannte Modul, eine Zahl von 1,9 bis 4 und y eine Zahl von 0 bis 20 ist und bevorzugte Werte für x 2, 3 oder 4 sind. 10 15 20 25 30 35 40 45 50 55 60 65 70 75 80 85 90 95 100 105 110 115 120 125 130 135 140 145 150 155 160 165 170 175 180 185 190 195 200 205 210 215 220 225 230 235 240 245 250 255 260 265 270 275 280 285 290 295 300 305 310 315 320 325 330 335 340 345 350 355 360 365 370 375 380 385 390 395 400 405 410 415 420 425 430 435 440 445 450 455 460 465 470 475 480 485 490 495 500 505 510 515 520 525 530 535 540 545 550 555 560 565 570 575 580 585 590 595 600 605 610 615 620 625 630 635 640 645 650 655 660 665 670 675 680 685 690 695 700 705 710 715 720 725 730 735 740 745 750 755 760 765 770 775 780 785 790 795 800 805 810 815 820 825 830 835 840 845 850 855 860 865 870 875 880 885 890 895 900 905 910 915 920 925 930 935 940 945 950 955 960 965 970 975 980 985 990 995 1000 1005 1010 1015 1020 1025 1030 1035 1040 1045 1050 1055 1060 1065 1070 1075 1080 1085 1090 1095 1100 1105 1110 1115 1120 1125 1130 1135 1140 1145 1150 1155 1160 1165 1170 1175 1180 1185 1190 1195 1200 1205 1210 1215 1220 1225 1230 1235 1240 1245 1250 1255 1260 1265 1270 1275 1280 1285 1290 1295 1300 1305 1310 1315 1320 1325 1330 1335 1340 1345 1350 1355 1360 1365 1370 1375 1380 1385 1390 1395 1400 1405 1410 1415 1420 1425 1430 1435 1440 1445 1450 1455 1460 1465 1470 1475 1480 1485 1490 1495 1500 1505 1510 1515 1520 1525 1530 1535 1540 1545 1550 1555 1560 1565 1570 1575 1580 1585 1590 1595 1600 1605 1610 1615 1620 1625 1630 1635 1640 1645 1650 1655 1660 1665 1670 1675 1680 1685 1690 1695 1700 1705 1710 1715 1720 1725 1730 1735 1740 1745 1750 1755 1760 1765 1770 1775 1780 1785 1790 1795 1800 1805 1810 1815 1820 1825 1830 1835 1840 1845 1850 1855 1860 1865 1870 1875 1880 1885 1890 1895 1900 1905 1910 1915 1920 1925 1930 1935 1940 1945 1950 1955 1960 1965 1970 1975 1980 1985 1990 1995 2000 2005 2010 2015 2020 2025 2030 2035 2040 2045 2050 2055 2060 2065 2070 2075 2080 2085 2090 2095 2100 2105 2110 2115 2120 2125 2130 2135 2140 2145 2150 2155 2160 2165 2170 2175 2180 2185 2190 2195 2200 2205 2210 2215 2220 2225 2230 2235 2240 2245 2250 2255 2260 2265 2270 2275 2280 2285 2290 2295 2300 2305 2310 2315 2320 2325 2330 2335 2340 2345 2350 2355 2360 2365 2370 2375 2380 2385 2390 2395 2400 2405 2410 2415 2420 2425 2430 2435 2440 2445 2450 2455 2460 2465 2470 2475 2480 2485 2490 2495 2500 2505 2510 2515 2520 2525 2530 2535 2540 2545 2550 2555 2560 2565 2570 2575 2580 2585 2590 2595 2600 2605 2610 2615 2620 2625 2630 2635 2640 2645 2650 2655 2660 2665 2670 2675 2680 2685 2690 2695 2700 2705 2710 2715 2720 2725 2730 2735 2740 2745 2750 2755 2760 2765 2770 2775 2780 2785 2790 2795 2800 2805 2810 2815 2820 2825 2830 2835 2840 2845 2850 2855 2860 2865 2870 2875 2880 2885 2890 2895 2900 2905 2910 2915 2920 2925 2930 2935 2940 2945 2950 2955 2960 2965 2970 2975 2980 2985 2990 2995 3000 3005 3010 3015 3020 3025 3030 3035 3040 3045 3050 3055 3060 3065 3070 3075 3080 3085 3090 3095 3100 3105 3110 3115 3120 3125 3130 3135 3140 3145 3150 3155 3160 3165 3170 3175 3180 3185 3190 3195 3200 3205 3210 3215 3220 3225 3230 3235 3240 3245 3250 3255 3260 3265 3270 3275 3280 3285 3290 3295 3300 3305 3310 3315 3320 3325 3330 3335 3340 3345 3350 3355 3360 3365 3370 3375 3380 3385 3390 3395 3400 3405 3410 3415 3420 3425 3430 3435 3440 3445 3450 3455 3460 3465 3470 3475 3480 3485 3490 3495 3500 3505 3510 3515 3520 3525 3530 3535 3540 3545 3550 3555 3560 3565 3570 3575 3580 3585 3590 3595 3600 3605 3610 3615 3620 3625 3630 3635 3640 3645 3650 3655 3660 3665 3670 3675 3680 3685 3690 3695 3700 3705 3710 3715 3720 3725 3730 3735 3740 3745 3750 3755 3760 3765 3770 3775 3780 3785 3790 3795 3800 3805 3810 3815 3820 3825 3830 3835 3840 3845 3850 3855 3860 3865 3870 3875 3880 3885 3890 3895 3900 3905 3910 3915 3920 3925 3930 3935 3940 3945 3950 3955 3960 3965 3970 3975 3980 3985 3990 3995 4000 4005 4010 4015 4020 4025 4030 4035 4040 4045 4050 4055 4060 4065 4070 4075 4080 4085 4090 4095 4100 4105 4110 4115 4120 4125 4130 4135 4140 4145 4150 4155 4160 4165 4170 4175 4180 4185 4190 4195 4200 4205 4210 4215 4220 4225 4230 4235 4240 4245 4250 4255 4260 4265 4270 4275 4280 4285 4290 4295 4300 4305 4310 4315 4320 4325 4330 4335 4340 4345 4350 4355 4360 4365 4370 4375 4380 4385 4390 4395 4400 4405 4410 4415 4420 4425 4430 4435 4440 4445 4450 4455 4460 4465 4470 4475 4480 4485 4490 4495 4500 4505 4510 4515 4520 4525 4530 4535 4540 4545 4550 4555 4560 4565 4570 4575 4580 4585 4590 4595 4600 4605 4610 4615 4620 4625 4630 4635 4640 4645 4650 4655 4660 4665 4670 4675 4680 4685 4690 4695 4700 4705 4710 4715 4720 4725 4730 4735 4740 4745 4750 4755 4760 4765 4770 4775 4780 4785 4790 4795 4800 4805 4810 4815 4820 4825 4830 4835 4840 4845 4850 4855 4860 4865 4870 4875 4880 4885 4890 4895 4900 4905 4910 4915 4920 4925 4930 4935 4940 4945 4950 4955 4960 4965 4970 4975 4980 4985 4990 4995 5000 5005 5010 5015 5020 5025 5030 5035 5040 5045 5050 5055 5060 5065 5070 5075 5080 5085 5090 5095 5100 5105 5110 5115 5120 5125 5130 5135 5140 5145 5150 5155 5160 5165 5170 5175 5180 5185 5190 5195 5200 5205 5210 5215 5220 5225 5230 5235 5240 5245 5250 5255 5260 5265 5270 5275 5280 5285 5290 5295 5300 5305 5310 5315 5320 5325 5330 5335 5340 5345 5350 5355 5360 5365 5370 5375 5380 5385 5390 5395 5400 5405 5410 5415 5420 5425 5430 5435 5440 5445 5450 5455 5460 5465 5470 5475 5480 5485 5490 5495 5500 5505 5510 5515 5520 5525 5530 5535 5540 5545 5550 5555 5560 5565 5570 5575 5580 5585 5590 5595 5600 5605 5610 5615 5620 5625 5630 5635 5640 5645 5650 5655 5660 5665 5670 5675 5680 5685 5690 5695 5700 5705 5710 5715 5720 5725 5730 5735 5740 5745 5750 5755 5760 5765 5770 5775 5780 5785 5790 5795 5800 5805 5810 5815 5820 5825 5830 5835 5840 5845 5850 5855 5860 5865 5870 5875 5880 5885 5890 5895 5900 5905 5910 5915 5920 5925 5930 5935 5940 5945 5950 5955 5960 5965 5970 5975 5980 5985 5990 5995 6000 6005 6010 6015 6020 6025 6030 6035 6040 6045 6050 6055 6060 6065 6070 6075 6080 6085 6090 6095 6100 6105 6110 6115 6120 6125 6130 6135 6140 6145 6150 6155 6160 6165 6170 6175 6180 6185 6190 6195 6200 6205 6210 6215 6220 6225 6230 6235 6240 6245 6250 6255 6260 6265 6270 6275 6280 6285 6290 6295 6300 6305 6310 6315 6320 6325 6330 6335 6340 6345 6350 6355 6360 6365 6370 6375 6380 6385 6390 6395 6400 6405 6410 6415 6420 6425 6430 6435 6440 6445 6450 6455 6460 6465 6470 6475 6480 6485 6490 6495 6500 6505 6510 6515 6520 6525 6530 6535 6540 6545 6550 6555 6560 6565 6570 6575 6580 6585 6590 6595 6600 6605 6610 6615 6620 6625 6630 6635 6640 6645 6650 6655 6660 6665 6670 6675 6680 6685 6690 6695 6700 6705 6710 6715 6720 6725 6730 6735 6740 6745 6750 6755 6760 6765 6770 6775 6780 6785 6790 6795 6800 6805 6810 6815 6820 6825 6830 6835 6840 6845 6850 6855 6860 6865 6870 6875 6880 6885 6890 6895 6900 6905 6910 6915 6920 6925 6930 6935 6940 6945 6950 6955 6960 6965 6970 6975 6980 6985 6990 6995 7000 7005 7010 7015 7020 7025 7030 7035 7040 7045 7050 7055 7060 7065 7070 7075 7080 7085 7090 7095 7100 7105 7110 7115 7120 7125 7130 7135 7140 7145 7150 7155 7160 7165 7170 7175 7180 7185 7190 7195 7200 7205 7210 7215 7220 7225 7230 7235 7240 7245 7250 7255 7260 7265 7270 7275 7280 7285 7290 7295 7300 7305 7310 7315 7320 7325 7330 7335 7340 7345 7350 7355 7360 7365 7370 7375 7380 7385 7390 7395 7400 7405 7410 7415 7420 7425 7430 7435 7440 7445 7450 7455 7460 7465 7470 7475 7480 7485 7490 7495 7500 7505 7510 7515 7520 7525 7530 7535 7540 7545 7550 7555 7560 7565 7570 7575 7580 7585 7590 7595 7600 7605 7610 7615 7620 7625 7630 7635 7640 7645 7650 7655 7660 7665 7670 7675 7680 7685 7690 7695 7700 7705 7710 7715 7720 7725 7730 7735 7740 7745 7750 7755 7760 7765 7770 7775 7780 7785 7790 7795 7800 7805 7810 7815 7820 7825 7830 7835 7840 7845 7850 7855 7860 7865 7870 7875 7880 7885 7890 7895 7900 7905 7910 7915 7920 7925 7930 7935 7940 7945 7950 7955 7960 7965 7970 7975 7980 7985 7990 7995 8000 8005 8010 8015 8020 8025 8030 8035 8040 8045 8050 8055 8060 8065 8070 8075 8080 8085 8090 8095 8100 8105 8110 8115 8120 8125 8130 8135 8140 8145 8150 8155 8160 8165 8170 8175 8180 8185 8190 8195 8200 8205 8210 8215 8220 8225 8230 8235 8240 8245 8250 8255 8260 8265 8270 8275 8280 8285 8290 8295 8300 8305 8310 8315 8320 8325 8330 8335 8340 8345 8350 8355 8360 8365 8370 8375 8380 8385 8390 8395 8400 8405 8410 8415 8420 8425 8430 8435 8440 8445 8450 8455 8460 8465 8470 8475 8480 8485 8490 8495 8500 8505 8510 8515 8520 8525 8530 8535 8540 8545 8550 8555 8560 8565 8570 8575 8580 8585 8590 8595 8600 8605 8610 8615 8620 8625 8630 8635 8640 8645 8650 8655 8660 8665 8670 8675 8680 8685 8690 8695 8700 8705 8710 8715 8720 8725 8730 8735 8740 8745 8750 8755 8760 8765 8770 8775 8780 8785 8790 8795 8800 8805 8810 8815 8820 8825 8830 8835 8840 8845 8850 8855 8860 8865 8870 8875 8880 8885 8890 8895 8900 8905 8910 8915 8920 8925 8930 8935 8940 8945 8950 8955 8960 8965 8970 8975 8980 8985 8990 8995 9000 9005 9010 9015 9020 9025 9030 9035 9040 9045 9050 9055 9060 9065 9070 9075 9080 9085 9090 9095 9100 9105 9110 9115 9120 9125 9130 9135 9140 9145 9150 9155 9160 9165 9170 9175 9180 9185 9190 9195 9200 9205 9210 9215 9220 9225 9230 9235 9240 9245 9250 9255 9260 9265 9270 9275 9280 9285 9290 9295 9300 9305 9310 9315 9320 9325 9330 9335 9340 9345 9350 9355 9360 9365 9370 9375 9380 9385 9390 9395 9400 9405 9410 9415 9420 9425 9430 9435 9440 9445 9450 9455 9460 9465 9470 9475 9480 9485 9490 9495 9500 9505 9510 9515 9520 9525 9530 9535 9540 9545 9550 9555 9560 9565 9570 9575 9580 9585 9590 9595 9600 9605 9610 9615 9620 9625 9630 9635 9640 9645 9650 9655 9660 9665 9670 9675 9680 9685 9690 9695 9700 9705 9710 9715 9720 9725 9730 9735 9740 9745 9750 9755 9760 9765 9770 9775 9780 9785 9790 9795 9800 9805 9810 9815 9820 9825 9830 9835 9840 9845 9850 9855 9860 9865 9870 9875 9880 9885 9890 9895 9900 9905 9910 9915 9920 9925 9930 9935 9940 9945 9950 9955 9960 9965 9970 9975 9980 9985 9990 9995 9999

gesamte Mittel, und einen bleichkatalysierenden Komplex gemäß Formel (I) insbesondere in Mengen von 0,005 Gew.-% bis 0,1 Gew.-%. Ein derartiges Mittel ist insbesondere niederalkalisch, das heißt seine 1-gewichtsprozentige Lösung weist einen pH-Wert von 8 bis 11,5, vorzugsweise 9 bis 10,5 auf.

Als wasserlösliche Builkerkomponenten insbesondere in derartigen niederalkalischen Reinigungsmitteln kommen prinzipiell alle in Mitteln für die maschinelle Reinigung von Geschirr üblicherweise eingesetzten Builder in Frage, zum Beispiel oben erwähnte polymere Alkaliphosphate, die in Form ihrer alkalischen neutralen oder sauren Natrium- oder Kaliumsalze vorliegen können. Beispiele hierfür sind Tetrานatriumdiphosphat, Dinatriumdihydrogendifosphat, Pentanatriumtriphosphat, sogenanntes Natriumhexametaphosphat sowie die entsprechenden Kaliumsalze beziehungsweise Gemische aus Natrium- und Kaliumsalzen. Ihre Mengen können im Bereich von bis zu etwa 35 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Mittel liegen; vorzugsweise sind die erfundungsgemäßen Mittel jedoch frei von solchen Phosphaten. Weitere mögliche wasserlösliche Builkerkomponenten in Reinigungsmitteln für Geschirr sind die oben genannten organischen Polymere nativen oder synthetischen Ursprungs, vor allem Polycarboxylate, die insbesondere in Hartwasserregionen als Co-Builder wirken. In Abhängigkeit vom letztlich in den erfundungsgemäßen Mitteln eingestellten pH-Wert können auch die zu den genannten Co-Builder-Salzen korrespondierenden Säuren vorliegen. Vorzugsweise sind die erfundungsgemäßen maschinellen Geschirrreinigungsmittel niederalkalisch und enthalten die üblichen Alkaliträger wie zum Beispiel Alkalisilikate, Alkalicarbonate und/oder Alkalihydrogencarbonate. Zu den üblicherweise eingesetzten Alkaliträgern zählen Carbonate, Hydrogencarbonate und Alkalisilikate mit einem Molverhältnis $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ (M = Alkalienatom) von 1,5 : 1 bis 2,5 : 1. Alkalisilikate können dabei in Mengen von bis zu 30 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Mittel, enthalten sein. Auf den Einsatz der hoch alkalischen Metasilikate als Alkaliträger wird vorzugsweise ganz verzichtet. Das in den erfundungsgemäßen Mitteln zur Reinigung von Geschirr bevorzugt eingesetzte Alkaliträgersystem ist ein Gemisch aus Carbonat und Hydrogencarbonat, vorzugsweise Natriumcarbonat und -hydrogencarbonat, das in einer Menge von bis zu 60 Gew.-%, vorzugsweise 10 Gew.-% bis 40 Gew.-%, enthalten ist. Je nachdem, welcher pH-Wert letztendlich gewünscht wird, variiert das Verhältnis von eingesetztem Carbonat und eingesetztem Hydrogencarbonat, üblicherweise wird jedoch ein Überschuß an Natriumhydrogencarbonat eingesetzt, so daß das Gewichtsverhältnis zwischen Hydrogencarbonat und Carbonat im allgemeinen 1 : 1 bis 15 : 1 beträgt. In einer weiteren Ausführungsform erfundungsgemäßer Mittel zur Reinigung von Geschirr sind 20 Gew.-% bis 40 Gew.-% wasserlöslicher organischer Builder, insbesondere Alkalicitrat, 5 Gew.-% bis 15 Gew.-% Alkalicarbonat und 20 Gew.-% bis 40 Gew.-% Alkalidisilikat enthalten.

Ein erfundungsgemäßes Desinfektionsmittel kann zur Verstärkung der Desinfektionswirkung gegenüber speziellen Keimen zusätzlich zu den bisher genannten Inhaltsstoffen übliche antimikrobielle Wirkstoffe enthalten. Derartige antimikrobielle Zusatzstoffe sind in den erfundungsgemäßen Desinfektionsmitteln vorzugsweise nicht über 10 Gew.-%, besonders bevorzugt von 0,1 Gew.-% bis 5 Gew.-%, enthalten.

Zusätzlich zu den Übergangsmetall-Bleichkatalysatoren gemäß Formel (I) können übliche als die Bleiche aktivierend bekannte Übergangsmetallkomplexe und/oder, insbesondere in Kombination mit anorganischen Persauerstoffverbindungen, bevorzugt konventionelle Bleichaktivatoren, das heißt Verbindungen, die unter Perhydrolysebedingungen Peroxocarbonsäuren, insbesondere gegebenenfalls substituierte Perbenzoësäure und/oder aliphatische Peroxocarbonsäuren mit 1 bis 10 C-Atomen, insbesondere 2 bis 4 C-Atomen ergeben, zum Einsatz kommen. Geeignet sind die eingangs zitierten üblichen Bleichaktivatoren, die O- und/oder N-Acylgruppen der genannten C-Atomzahl und/oder gegebenenfalls substituierte Benzoylgruppen tragen. Bevorzugt sind mehrfach acyierte Alkylen diamine, insbesondere Tetraacetyl ethylen diamin (TAED), acyierte Glykohurile, insbesondere Tetraacetyl glykohuril (TAGU), acyierte Triazinderivate, insbesondere 1,5-Diacetyl-2,4-dioxohexahydrido 1,3,5-triazin (DADHT), acyierte Phenolsulfonate, insbesondere Nonanoyl- oder Isononanoyloxybenzolsulfonat, acyierte mehrwertige Alkohole, insbesondere Triacetin, Ethylenglykoldiacetat und 2,5-Diacetoxy-2,5-dihydrofuran sowie acetylertes Sorbit und Mannit, und acyierte Zuckerderivate, insbesondere Pentaacetylglukose (PAG), Pentaacetylfruktose, Tetraacetylxylose und Octaacetyl lactose sowie acetylertes, gegebenenfalls N-alkyliertes Glucamin und Gluconolacton. Auch die aus der deutschen Patentanmeldung DE 44 43 177 bekannten Kombinationen konventioneller Bleichaktivatoren können eingesetzt werden. Vorzugsweise ist in erfundungsgemäßen Mitteln zusätzlich zu den Komplexen gemäß Formel (I) bis zu 10 Gew.-%, insbesondere 0,5 Gew.-% bis 5 Gew.-% unter Perhydrolysebedingungen Peroxocarbonsäure abspaltende Verbindung anwesend.

Obwohl manche Übergangsmetallkomplexe bekanntermaßen der Korrosion von Silber entgegenwirken können, werden die erfundungsgemäß bleichkatalysierenden Komplexe gemäß allgemeiner Formel (I) in der Regel in Mengen eingesetzt, die zu gering sind, um einen Silberkorrosionsschutz zu bewirken, so daß in erfundungsgemäßen Reinigungsmitteln für Geschirr Silberkorrosionsinhibitoren noch zusätzlich eingesetzt werden können. Bevorzugte Silberkorrosionsschutzmittel sind Triazole, organische Disulfide, zweiwertige Phenole, dreiwertige Phenole, Mangan-, Titan-, Zirkonium-, Hafnium-, Väniadium- oder Cersalze und/oder -komplexe, in denen die genannten Metalle in einer der Oxidationsstufen II, in IV, V oder VI vorliegen.

Die Herstellung fester erfundungsgemäßer Mittel bereitet keine Schwierigkeiten und kann in im Prinzip bekannter Weise, zum Beispiel durch Sprühtröcknen oder Granulation, erfolgen, wobei Persauerstoffverbindung und Bleichkatalysator gegebenenfalls später zugesetzt werden. Zur Herstellung erfundungsgemäßer Mittel mit erhöhtem Schüttgewicht, insbesondere im Bereich von 650 g/l bis 950 g/l, ist ein aus der europäischen Patentschrift EP 486 592 bekanntes, einen Extrusionsschritt aufweisendes Verfahren bevorzugt. Erfundungsgemäße Wasch-, Reinigungs- oder Desinfektionsmittel in Form wässriger oder sonstige übliche Lösungsmittel enthaltender Lösungen werden besonders vorteilhaft durch einfaches Mischen der Inhaltsstoffe, die in Substanz oder als Lösung in einem automatischen Mischer gegeben werden können, hergestellt. In einer bevorzugten Ausführung von Mitteln für die insbesondere maschinelle Reinigung von Geschirr sind diese tablettenförmig und können in Anlehnung an die in den europäischen Patentschriften EP 0 579 659 und EP 0 591 282 offenbarten Verfahren hergestellt werden. Dabei geht man vorzugsweise derart vor, daß man alle Bestandteile in einem

DE 196 20 267 A1

Mischer miteinander vermischt und das Gemisch mittels herkömmlicher Tablettenpressen, beispielsweise Exzenterpressen oder Rundläuferpressen, mit Präldrucken im Bereich von $200 \cdot 10^5$ Pa bis $1500 \cdot 10^5$ Pa verpreßt. Man erhält so problemlos bruchfeste und dennoch unter Anwendungsbedingungen ausreichend schnell lösliche Tabletten mit Biegefestigkeit von normalerweise über 150 N. Vorzugsweise weist eine derart hergestellte 5 Tablette ein Gewicht von 15 g bis 40 g, insbesondere von 20 g bis 30 g bei einem Durchmesser von 35 mm bis 40 mm auf.

Beispiele

Beispiel 1

10 In einer Lösung, die 2,5 mg Morin in 99,5 ml vollentsalztem Wasser enthielt, wurden 98 mg Natriumperborat-Monohydrat gelöst. Der pH-Wert wurde auf 9,5 eingestellt und mit Hilfe eines pH-Stat-Gerätes während der gesamten nachfolgenden Meßdauer bei diesem Wert gehalten. Ebenso wurde die Temperatur konstant bei 20°C gehalten. 0,5 ml einer Lösung, die den zu testenden Bleichkatalysator in einer Konzentration von 50 ppm 15 bezogen auf Übergangsmetall enthielt, wurden zugesetzt. Über einen Zeitraum von 30 Minuten wurde minütlich die Extinktion E der Lösung bei 400 nm gemessen. In der nachfolgenden Tabelle sind die Werte für die prozentuale Entfärbung D(t), berechnet nach $D(t) = [E(0) - E(t)]/E(0) \cdot 100$, angegeben.

20 Getestet wurden die nach bekannten Verfahren hergestellten Komplexe 1,2-Bis(o-iminobenzhydren-aminono)-1,2-cydohexan]-cobalt(III)-chlorid (E1; Formel (I)) mit M = Co, R = 1,2-Cyclohexyl, R¹ = R² = X = Z¹ = Z² = H, A = Cl) und dessen Kombination mit 3 Gew.-% N,N,N',N'-Tetraacetyl-ethylenediamin (TAED; E2). Außerdem wurde der herkömmliche Bleichaktivator TAED unter ansonsten gleichen Bedingungen, aber in einer Konzentration von 6 Gew.-%, ebenfalls getestet (V1).

Tabelle 1

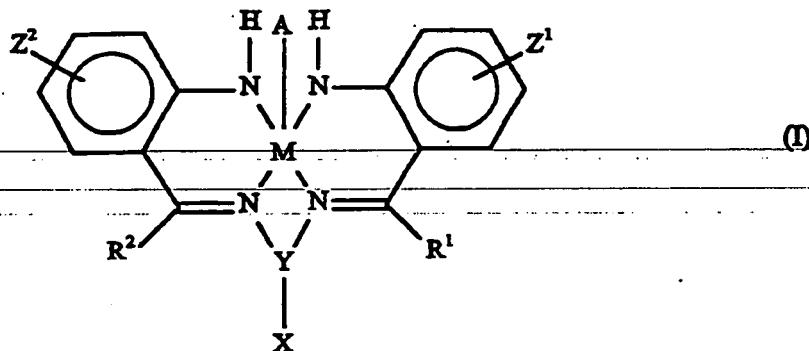
Prozentuale Entfärbung in Abhängigkeit der Zeit

Substanz	5 Minuten	10 Minuten	15 Minuten	30 Minuten
E1	14	25	34	50
E2	87	91	92	93
V1	23	50	66	84

40 Man erkennt, daß durch die erfundungsgemäße Verwendung eine signifikant bessere Bleichwirkung erreicht werden kann als durch den konventionellen Bleichaktivator TAED alleine.

Patentansprüche

1. Verwendung von Übergangsmetall(III)-Komplexen der Formel (I).



65 in der M für Mangan, Cobalt, Kupfer, Eisen oder Ruthenium steht, Y für einen Alkylen-, Alkenylen-, Phenylen- oder Cycloalkylenrest steht, welcher zusätzlich zum Substituenten X gegebenenfalls alkyl- und/oder arylsubstituiert sein kann, mit insgesamt 1 bis 12 C-Atomen, wobei innerhalb Y der kürzeste Abstand zwischen den mit M komplexierenden N-Atomen 1 bis 5 C-Atome beträgt, X für Wasserstoff,

—OR³, —NO₂, —F, —Cl, —Br oder —J steht, R¹, R² und R³ unabhängig voneinander für Wasserstoff oder einen Alkylrest mit 1 bis 4 C-Atomen stehen, Z¹ und Z² unabhängig voneinander für Wasserstoff oder einen elektronenverschiebenden Substituenten, insbesondere —CO₂Me, —SO₃Me oder —NO₂ stehen, Me für Wasserstoff oder ein Alkalimetall wie Lithium, Natrium oder Kalium steht und A für einen ladungsausgleichenden Anionliganden steht, als Aktivatoren für insbesondere anorganische Persauerstoffverbindungen in Oxidations-, Wasch-, Reinigungs- oder Desinfektionslösungen.

2. Verwendung von Übergangsmetall(III)-Komplexen der Formel (I) zum Bleichen von Farbanschmutzungen beim Waschen von Textilien.

3. Verwendung von Übergangsmetall(III)-Komplexen der Formel (I) in Reinigungslösungen für harte Oberflächen, insbesondere für Geschirr, zum Bleichen von gefärbten Anschmutzungen.

4. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Übergangsmetall M in der Verbindung nach Formel (I) Cobalt oder Kupfer ist.

5. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß in der Verbindung gemäß Formel (I) Y eine Methiengruppe, 1,2-Ethiengruppe, 1,3-Propiengruppe, in Position 2 hydroxy- oder nitrosubstituierte 1,3-Propiengruppe, 1,2-Cycloalkylengruppe mit 4 bis 6 C-Atomen, insbesondere eine 1,2-Cyclohexylengruppe, oder eine o-Phenylengruppe ist.

6. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß Z¹ und Z² in Formel (I) unter der Hydroxygruppe, Carboxylgruppe, Sulfogruppe, Alkoxygruppen mit 1 bis 4 C-Atomen, Aryloxygruppen, der Nitrogruppe, den Halogenen, der Aminogruppe, welche auch mono- oder dialkyliert oder -aryliert sein kann, den linearen oder verzweigtkettigen Alkylgruppen mit 1 bis 4 C-Atomen, Cycloalkylgruppen mit 3 bis 6 C-Atomen, linearen oder verzweigtkettigen Alkenylgruppen mit 2 bis 5 C-Atomen, und Arylgruppen, welche ihrerseits die vorgenannten Substituenten tragen können, ausgewählt werden.

7. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß Z¹ und Z² in Formel (I) unter den Alkenylgruppen, welche 1 oder 2 C—C-Doppelbindungen enthalten, wobei mindestens eine Doppelbindung in Konjugation zum Benzolring steht, ausgewählt werden.

8. Verwendung nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Alkenylgruppe die Allyl- oder Vinylgruppe ist.

9. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß in den Verbindungen der Formel (I) die Substituenten Z¹ und Z² in 5-Stellung stehen und/oder identisch sind.

10. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß der ladungsausgleichende Anionligand A in den Verbindungen der Formel (I) ein- oder mehrwertig ist, wobei es im letzteren Fall entsprechend mehrere Übergangsmetallatome mit den N₄-Liganden neutralisiert, und insbesondere ein Halogenid, ein Hydroxid, Hexafluorophosphat, Perchlorat oder das Anion einer Carbonsäure ist.

11. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß R¹, R² und R³ unabhängig voneinander aus den Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, iso-Propyl-, n-Butyl-, sec-Butyl-, iso-Butyl- und tert-Butyl-Gruppen ausgewählt werden.

12. Verfahren zur Aktivierung von Persauerstoffverbindungen unter Einsatz eines Bleichkatalysators gemäß Formel (I).

13. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß die zu aktivierende Persauerstoffverbindung aus der Gruppe umfassend organische Persäuren, Wasserstoffperoxid, Perborat und Percarbonat sowie deren Gemische ausgewählt wird.

14. Verfahren nach Anspruch 12 oder 13, dadurch gekennzeichnet, daß man 0,00001 Mol bis 0,025 Mol, insbesondere 0,0001 Mol bis 0,002 Mol Übergangsmetallverbindung pro Mol Persauerstoffverbindung verwendet.

15. Verfahren zur Reinigung von harten Oberflächen, insbesondere von Geschirr, unter Einsatz einer Verbindung der Formel (I).

16. Wasch-, Reinigungs- oder Desinfektionsmittel, dadurch gekennzeichnet, daß es eine Komplex-Verbindung der allgemeinen Formel (I) neben üblichen, mit dem Komplex verträglichen Inhaltsstoffen enthält.

17. Mittel nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, daß es 0,0025 Gew.-% bis 0,25 Gew.-%, insbesondere 0,01 Gew.-% bis 0,1 Gew.-% der Verbindung der Formel (I) enthält.

18. Mittel nach Anspruch 15 zur Reinigung von Geschirr, insbesondere für den Einsatz in maschinellen Reinigungsverfahren, dadurch gekennzeichnet, daß es 0,001 Gew.-% bis 1 Gew.-%, insbesondere 0,005 Gew.-% bis 0,1 Gew.-% eines Bleichkatalysator gemäß Formel (I) enthält.

19. Mittel nach einem der Ansprüche 15 bis 18, dadurch gekennzeichnet, daß zusätzlich zum Komplex gemäß Formel (I), insbesondere in Mengen von 0,5 Gew.-% bis 5 Gew.-%, unter Perhydrolysebedingungen Peroxocarbonsäure abspaltende Verbindung anwesend ist.

5

10

15

20

25

30

35

40

50

55

60

65